

51

Int. Cl.:

C 22 c, 27/00

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.:

40 b, 27/00

53

54

55

56

57

Offenlegungsschrift 2 213 507

Aktenzeichen: P 22 13 507.5

Anmeldetag: 20. März 1972

Offenlegungstag: 28. September 1972

Ausstellungspriorität: —

58

Unionspriorität

59

Datum: 18. März 1971

60

Land: V. St. v. Amerika

61

Aktenzeichen: 125691

62

Bezeichnung: Wolframlegierung und Formelement aus dieser

63

Zusatz zu: —

64

Ausscheidung aus: —

65

Anmelder: P. R. Mallory & Co. Inc., Indianapolis, Ind. (V. St. A.)

Vertreter gem. § 16 PatG: Viethen, R., Dipl.-Ing., Patentanwalt, 5000 Köln-Lindenthal

66

Als Erfinder benannt: Larsen, Earl Ivan, Indianapolis;
Grierson, Robert, Kokomo, Ind. (V. St. A.)

DT 2213507

2213507

PATENTANWALT DIPL. ING. RAINER VIETHEN

KÖLN-Lindenthal
Bachemer Straße 54-56

19. März 1972
V/Re

Mein Zeichen: M 30/3

Anmelderin: P.R. MALLORY & CO. INC.
3029 East Washington Street,
Indianapolis, State of Indiana, U.S.A.

Bezeichnung: Wolframlegierung und Formelement aus
dieser

Kurz zusammengefaßt betrifft die Erfindung Wolframlegierungen mit einem Gehalt von etwa 1 bis 12 Gew.-% Nickel, etwa 0,5 bis 8 Gew.-% Eisen, etwa 0,5 bis 25 Gew.-% Molybdän und wenigstens einem Zusatz an Kobalt, Chrom, Mangan, Vanadium, Tantal, Zirkon, Titan, Yttrium, Rhenium, Bor oder Silizium. Chrom kann das Molybdän bis zu 15 % ersetzen. Außer der Nützlichkeit dieser Legierung für Anwendungsfälle, bei denen eine hohe Dichte erforderlich ist, oder hohe Temperaturen auftreten, und für konstruktive Anwendungsfälle, können die Legierungen für Gußformen, Gesenke, Kerne und andere Formelemente benutzt werden.

In der USA-Patentanmeldung mit der Serial-Nr. 855 701 sind Wolframlegierungen mit einem bestimmten Gehalt an Nickel, Eisen und Molybdän für Hochtemperatur-Formelemente und Werkzeugteile beschrieben. Für ferritische und nicht ferritische Formarbeiten bieten diese Legierungen eine größere Lebensdauer der Formteile.

209840/0825

Es wurde jedoch gefunden, daß man durch Zusatz weiterer Elemente eine weitere Verbesserung der Eigenschaften bei solchen Formelementen erzielen kann. Auch ergab sich, daß man diese Legierungen außer für Formelemente allgemein für viele Artikel und Konstruktionsteile mit Vorteil anwenden kann.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Wolframlegierung und Formelemente aus dieser zu schaffen, deren mechanische Eigenschaften bei Raumtemperatur und anderen Temperaturen verbessert sind, deren Widerstand gegen Wärmeermüdung größer ist, die eine bessere Korrosionsfestigkeit haben und weniger leicht oxydieren. Die Lebensdauer von Gegenständen aus dieser Legierung soll verlängert werden und die Gegenstände sollen bei höheren Temperaturen anwendbar sein. Auch sollen solche Gegenstände, wie etwa Gußformen, Kerne, Kernzapfen oder andere Metallformglieder eine verbesserte Erosionsfestigkeit gegen Auswaschwirkungen geschmolzener Eisen- und Nichteisenmetalle und Legierungen haben. Ferner soll die Neigung derartiger Formelemente zum Reißen infolge thermischer Spannungen und infolge des Innendruckes der Metallschmelzen verringert werden. Diese Gegenstände sollen eine hohe Wärmeschockfestigkeit haben und auch nach längerer Einsatzzeit nur eine geringe Aufrauhung der Oberfläche aufweisen. Die Reinigung der Formelemente soll weniger häufig erforderlich sein. Auch sollen diese Elemente die Wärme aus den gegossenen Metallen schneller ableiten.

Weitere Aufgaben, Merkmale und Vorteile der Erfindung ergeben sich aus der folgenden Beschreibung einiger Ausführungsbeispiele, wobei auch auf die beiliegenden Zeich-

nungen Bezug genommen wird. In den Zeichnungen zeigt:

- Fig. 1 einen Querschnitt durch ein Ausführungsbeispiel einer Gußform,
- Fig. 2 einen Querschnitt durch ein anderes Ausführungsbeispiel einer Gußform und
- Fig. 3 bis 6 perspektivische Ansichten verschiedener Ausführungsbeispiele von Formelementen zur Verwendung gemäß der vorliegenden Erfindung.

Gemäß der obenerwähnten USA-Patentanmeldung kann man Wolframlegierungen mit einem Eisen- und Nickelgehalt durch Pulvermetallurgie formen und in flüssiger Phase sintern, wobei die hergestellten Artikel der theoretisch erreichbaren Dichte nahe kommen und außerordentliche Festigkeitseigenschaften haben. Die Bearbeitung dieser Legierungen kann mit herkömmlichen Werkzeugmaschinen erfolgen. Durch Wärmebehandlung kann man nicht nur die Zugfestigkeit der Legierung sondern auch ihre Duktilität verbessern.

Es wurde gefunden, daß durch den Zusatz von Molybdän zu diesen Legierungen die mechanischen Eigenschaften bei Raumtemperatur und - wichtiger noch - bei hohen Temperaturen und auch die Wärmeschockfestigkeit verbessert werden. Dies ist wenigstens zum Teil zuzuschreiben der Verfestigung des Eisen-Nickel-Gefüges durch die Lösung von Molybdän im Gefüge während der flüssigen Sinterphase. Die Grenzen der Zugabemenge an Molybdän bestimmen sich einerseits dadurch, daß soviel Molybdän zugegeben werden muß, daß die mechanischen Eigenschaften verbessert werden, und andererseits nicht soviel Molybdän zugegeben werden

darf, daß die Schrumpfeigenschaften des Materials ungünstig beeinflusst werden. Die Molybdänzugabe muß so gesteuert werden, daß kein Wärmeriß auftritt, wenn die Oberflächen des Formelementes mit dem geschmolzenen Gußmetall in Berührung kommen. Bis zu etwa 25 Gew.-% Molybdän verbessern die Festigkeit und Härte des Gegenstandes. Mengen von weniger als etwa 0,5 Gew.-% haben keine wesentliche Wirkung auf die Materialeigenschaften. Der Molybdängehalt beträgt vorzugsweise etwa 2 bis 8 Gew.-% und etwa 6 Gew.-% sind besonders bevorzugt.

Weitere Zusätze zu der Wölframlegierung mit 0,5 bis etwa 12 % Nickel, 0,5 bis etwa 8 % Eisen und 0,5 bis etwa 25 % Molybdän dienen zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften bei Raumtemperatur, der Duktilität und/oder der Korrosionsfestigkeit, der Oxydationsfestigkeit bei hoher Temperatur und/oder erhöhter Festigkeit gegen Wärmeermüdung. Diese Zusätze sind Kobalt, Chrom, Mangan, Vanadium, Tantal, Zirkon, Titan, Yttrium, Rhenium, Bor und/oder Silizium. Diese Zusätze können in einer Menge von jeweils mindestens 0,01 bis insgesamt 15 % zugegeben werden.

Chrom, Rhenium, Yttrium und/oder Silizium dienen zur Erhöhung der Korrosionsfestigkeit und insbesondere der Oxydationsfestigkeit bei hoher Temperatur. Von diesen Elementen werden jeweils etwa 0,1 bis insgesamt 15 % und vorzugsweise jeweils 0,2 bis insgesamt 5 % zugegeben. Chrom bewirkt außer der Erhöhung der Oxydationsfestigkeit bei hohen Temperaturen mit dem Rhenium eine Verbesserung der Hochtemperaturfestigkeit und Härte bei 982°C und mehr.

In diesem Sinne wirkt auch Bohr in einer Menge von 0,05 bis 0,5 Gew.-%.

Kobalt verhindert die Bildung unerwünschter intermetallischer Verbindung, z.B. Wolfram-Nickel- und Molybdän-Eisen-Verbindungen. Man verwendet etwa 0,5 bis 5 Gew.-% Kobalt.

Mangan verbessert die Duktilität. Eine Legierung mit Mangan wurde Torsionsdrehungen bis zu 630°C und mehr erfolgreich unterworfen. Auch die Kerbempfindlichkeit wird durch Mangan verringert.

Vanadium in einer Menge von 0,5 bis 5 Gew.-% verbessert die Zugfestigkeit, Härte und Duktilität und die Körnung des Gefüges der in flüssiger Phase gesinterten Verbindung.

Man kann Chrom in einer Menge bis zu 15 % anstelle eines Teiles des oder des gesamten Molybdäns einsetzen. Chromzusätze sind jedoch besonders wirksam in Verbindung mit einem Molybdänzusatz.

Die Wolframlegierungen gemäß der Erfindung sollen etwa 55 bis 98 Gew.-% Wolfram enthalten. Das Verhältnis von Nickel zu Eisen soll etwa 1:1 bis etwa 4:1 betragen.

Vorzugsweise enthält die Legierung 75 bis 95 Gew.-% Wolfram, etwa 1,5 bis 8 Gew.-% Nickel, etwa 0,5 bis 5 Gew.-% Eisen und etwa 2 bis 8 Gew.-% Molybdän sowie 2 bis 8 Gew.-% Chrom mit oder ohne den obigen Zusätzen. Das Verhältnis von Nickel zu Eisen ist vorzugsweise 1,5:1 bis 3:1.

Es wurde gefunden, daß die nicht stöchiometrischen Elemente, wie Sauerstoff, Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff die Legierung verspröden, so daß diese Elemente nicht mehr als 100 Teile je Million und vorzugsweise weniger als 10 Teile je Million ausmachen sollen.

Formelemente gemäß der Erfindung haben bei Raumtemperatur eine Zugfestigkeit von wenigstens 130000 psi und eine Streckfestigkeit von wenigstens 85000 psi, wobei aber wesentlich höhere Werte bei einem Wolfrangehalt von wenigstens 90 % erreicht werden. Die Längung ist wichtig, weil die Formelemente Wärmestöße aushalten müssen. Die Längung beträgt im allgemeinen wenigstens 2 % und häufig wenigstens 3 %.

Durch Wärmebehandlung kann man Längungen von 5 bis 25 % erreichen.

Bei einem bevorzugten Wärmebehandlungsverfahren wird die gesinterte Masse auf 500° bis 1200°C in einer neutralen oder etwas reduzierenden Atmosphäre für eine 1/2 bis 12 Stunden erhitzt und dann abgeschreckt.

Die Tabelle I gibt Beispiele für Zusammensetzungen und Eigenschaften der erfindungsgemäßen Legierungen an.

Die Oberflächenrauigkeit der Formelemente gemäß der Erfindung ist nach 50000 und gewöhnlich sogar nach 125000 Arbeitszyklen geringer als 300×10^{-6} Inch.

Die Tabelle II zeigt die Ergebnisse von Kurzzeit-Zugfestigkeitsversuchen mit den Legierungen gemäß der Erfindung.

Fig. 1 zeigt ein Beispiel einer Gußform 10, die aus wenigstens zwei Blöcken 11 und 12 besteht, welche jeweils einen Hohlraum 13 und 14 aufweisen und derart aneinander angeordnet sind, daß diese beiden Hohlräume einen zusammenhängenden Formhohlraum 15 zum Gießen eines Metallteils bilden. Gemäß der Darstellung ist die Gußform in einem Gehäuseblock 16 angeordnet, der aus zwei Teilen 17 und 18 besteht. Das geschmolzene Metall, aus dem das zu gießende Teil hergestellt werden soll, wird unter Druck über eine Leitung 19 in den Formhohlraum 15 eingespeist. Die Gestalt des Formhohlraumes 15 wird von den Formflächen 13a und 14a bestimmt. Die Gestalt des Formhohlraumes ist in den Figuren natürlich nur beispielhaft dargestellt.

Wesentlich ist, daß zur Herstellung der Formteile, wie etwa der Blöcke 11 und 12 die erfindungsgemäße Legierung verwendet wird, insbesondere für die Formflächen 13a und 14a. Im Rahmen der Erfindung kann man diese Formoberflächen 13a, 14a auch aus einer auf die Blöcke, Kerne, Kernstifte od.dgl. aufgetragenen Beschichtung aus der erfindungsgemäßen Legierung herstellen.

In Fig. 2 ist eine Form 20 dargestellt, die aus zwei Blöcken 21 und 22 besteht, welche aus der Legierung gemäß der Erfindung hergestellt sind. Die Form wird in einem Blockgehäuse 23 gehalten, das grundsätzlich aus zwei Abschnitten 24 und 25 und Rückplatten 36 und 37 besteht. Jeder Abschnitt enthält einen Hohlraum 28 und 29 mit Formoberflächen 30 und 31, wobei diese Hohlräume in die Blöcke eingearbeitet sind. Die Hohlräume 28, 29 mit dem Raum 32 zwischen den Blöcken 21 und 22 bilden den Gesamt-

hohlraum 33. Das geschmolzene Metall wird durch eine Leitung 34 in den Hohlraum eingefüllt.

Nach der Herstellung der Blöcke 21 und 22 mit ihren Hohlräumen werden die Blöcke wärmebehandelt, um ihre Duktilität zu erhöhen, so daß eine Längung von etwa 15 % erreicht wird.

Fig. 3 zeigt einen Ausformstift 40, dessen Arbeitsoberfläche 41 normalerweise einen Teil des Formhohlraumes bildet und der zum Ausstoßen des Formteils aus dem Formhohlraum dient. In Fig. 4 ist ein Kolbenkopf 50 mit einer Arbeitsfläche 51 dargestellt. Der Kolbenkopf wird benutzt, um geschmolzenes Metall in den Formhohlraum zu treiben, wobei das geschmolzene Metall durch die Arbeitsfläche 51 vorwärts getrieben wird. Fig. 5 zeigt einen Kernzapfen 60, dessen Außenseite die Arbeitsfläche 61 bildet, die die Innenseite eines Gußteils bildet. Fig. 6 zeigt eine Düse 70 mit einer Bohrung 71, durch die geschmolzenes Material zur Metall- oder Plastikspritzformung unter Druck gefördert wird. Die die Bohrung 71 bildende Oberfläche 72 ist als solche den thermischen Beanspruchungen unterworfen, welche durch die Auswaschwirkung des durch die Düse zugeführten heißen Materials verursacht wird.

TABELLE I =====

Zusammensetzung von zum Versuch gewählten Wolframlegierungen

Beisp. Nr.	W	Ni	Fe	Mo	Cu	Cr	Mn	V	Ta	Zr	Ti	Y	Re	B	Si
1	80	10					10								
2	80	8	2		4		6								
3	72	8	2		4		14								
4	60	18	2		4	4	10	2							
5															
6	90	4,5	1	0,5			4								
7	80	7	3	10											
8	75	6,5	2	10			6,5								
9	90	7	3									0,75			
10	90	7	3									1,00			
11	90	7	3	0,45									0,05		
12	65	8	2	4	12,38		1							0,12	
						7,5									
13	85,5					13			6,5						
14	86		0,5			13			0,5						
15	85	4,55		1,5		7,95									
16	75			25						0,1					
17	56,6							15,6							
									27,8						
18	80	4	4	7,2	4	2,8									
19	70	21	9												
20	70	21	9								0,5				
21	70	21	9								1				
22	70	21	9	0,45									0,05		
23	60	24,4													
			6,4			6		3,2							
24	80	12,2				3									
			3,2				1,6								
25	70	21	9	2								0,8			
26	88,13		1,41			3,8							2,86		
		3,8													
27	91,6		1,46										2,98		
		3,96													
28	80														
29	80	6,8				6,8									
30	80	10													
31	78,14		2,18												
		6,56													
32	80	8	4		4										
33	70	12	6		12										
34	60	16	8		16										
35	70	5,3			22										
			2,6												
36	78	4,8			14,8							0,15			
			2,4												
37	78	4,8			14,8							0,25			
			2,4												
38	98	1,33													
			0,66												

Fortsetzung der Tabelle I

=====

	Dichte	Härte	0,2% Streck- fest. psi	End. psi	%Längung
1	14,64	46 Rc	----	172,951	1
2	15,26	45 "	----	163 000	2
3	13,64	55 "	----	87 700	keine
4	12,16	36 "	----	126 100	2
5					
6	16,68	38 "	----	137 880	2
7	15,84	36 "	----	157 600	6
8	14,54	48 "	----	160 000	0,5
9	---	---	----	---	---
10	---	---	----	---	---
11	16,16	30 "	----	111 900	1
12	---	33 "	----	---	---
13	---	---	----	---	---
14	---	---	----	---	---
15	---	44 "	----	---	---
16	---	19 "	----	---	---
17	---	---	----	---	---
18	15,28	54 "	----	21 600	spröd
19	13,99	23 "	----	119 090	17
20	13,07	28 "	1111	106 500	7
21	13,33	25 "	----	94 050	4,5
22	---	---	----	---	---
23	---	---	----	---	---
24	14,9	27 "	----	111 800	3
25	13,35	21 "	----	100 900	9,5
26	16,71	40 "	----	134 000	keine
27	18,04	41 "	----	150 000	keine
28	---	---	----	---	---
29	---	---	----	---	---
30	---	---	----	---	---
31	---	---	----	---	---
32	15,77	38 "	----	164 200	6,2
33	14,82	38,5 "	----	108 000	5,8
34	---	43 "	107 000	122 000	1,2
35	13,82	36,5 "	----	150 800	6,6
36	---	38 "	138 000	153 000	2,8
37	---	39 "	118 000	143 000	3
38	---	---	85 000	113 000	5

M

T A B E L L E I I
=====

Kurzzeit - Zugfestigkeiten

Temperatur °F	Zugfest. in psi	Vorzüglich psi	Typisch psi
1200	75 000	100 000	125 000
1500	52 000	90 000	95 000
1800	35 000	50 000	54 000
2000	20 000	30 500	34 000

R

A N S P R Ü C H E
=====

1.) Wolframlegierung gekennzeichnet durch einen Nickelgehalt von etwa 1 bis 12 %, einen Eisengehalt von etwa 1,5 bis 7,5 %, einen Gehalt an Molybdän oder Chrom von etwa 0,5 bis 25 % und einen/wenigstens Zusatz an Kobalt, Mangan, Vanadium, Tantal, Zirkon, Titan, Yttrium, Rhenium, Bor oder Silicium.

2.) Legierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie Molybdän und Chrom enthält.

3.) Legierung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis von Nickel zu Eisen etwa 1: 1 bis etwa 4:1 beträgt.

4.) Legierung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der nichtstöchiometrische Gehalt unter 100 und vorzugsweise unter 10 Teilen je Million beträgt.

5.) Formelement oder Artikel, dadurch gekennzeichnet, daß es bzw. er aus einer Legierung nach einem der Ansprüche 1 bis 4 besteht oder eine Beschichtung aus dieser Legierung aufweist.

AND GREENBERG PA.
P.O. BOX 2480
DADE COUNTY, FLORIDA 33023
(208) 407-0825